

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
19 septembre 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/073716 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : H01M 4/00

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/CA02/00341

(22) Date de dépôt international : 13 mars 2002 (13.03.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

2,340,798 13 mars 2001 (13.03.2001) CA

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : UNI-  
VERSITÉ DE MONTREAL [CA/CA]; 2900, boulevard  
Edouard-Monpetit, Montréal, Québec H3T 1J4 (CA).  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCI-  
ENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, Cedex 16,  
F-75794 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : RAVET,  
Nathalie [FR/CA]; 527, rue McKenna, Montréal, Québec  
H3T 1T9 (CA). ARMAND, Michel [FR/CA]; 2965, rue  
Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA).

(74) Mandataires : MARCOUX, Paul etc.; Ogilvy Renault,  
Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal,  
Québec H3A 2Y3 (CA).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

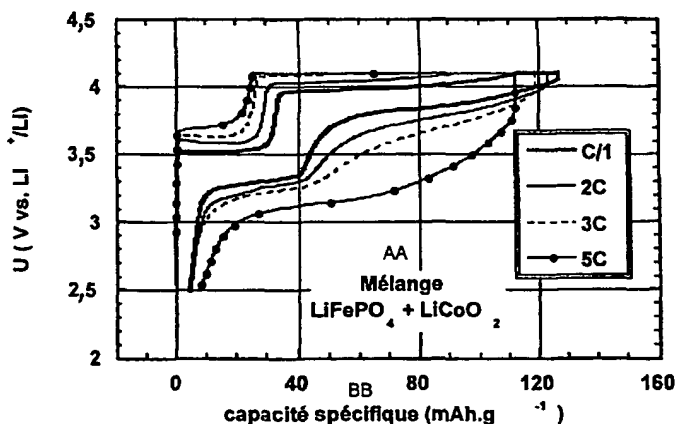
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: CATHODE COMPOSITIONS AND USE THEREOF, PARTICULARLY IN ELECTROCHEMICAL GENERATORS

(54) Titre : COMPOSITIONS CATHODIQUES ET LEURS UTILISATIONS, NOTAMMENT DANS LES GENERATEURS  
ELECTROCHIMIQUES



AA... MIXTURE

BB... SPECIFIC CAPACITY

(57) Abstract: The invention relates to a positive electrode composition containing at least one mixed oxide with a spinel or lamellar structure having general formula  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-y}\text{A}_z\text{O}_{2-z}\text{F}_y$ , and at least one mixed phosphate having general formula  $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_n\text{Mn}_m\text{PO}_4$ , wherein:  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ,  $\text{A} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn Ga}$ ,  $0 \leq x, y, a, f \leq 1$ ,  $0 \leq z, n, m \leq 1$ , and which operates in the 4.3 V  $\longleftrightarrow$  2.5 V voltage range with a voltage plateau located between said two values.

(57) Abrégé : Composition d'électrode positive contenant au moins un oxyde mixte de structure spinelle ou lamellaire de formule générale  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-y}\text{A}_z\text{O}_{2-z}\text{F}_y$ , et au moins un phosphate mixte de formule générale  $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_n\text{Mn}_m\text{PO}_4$  et dans lesquelles:  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ,  $\text{A} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn Ga}$ ,  $0 \leq x, y, a, f \leq 1$ ,  $0 \leq z, n, m \leq 1$ , et dont le fonctionnement se situe dans la plage de

voltage 4,3 V - 2,5 V avec un plateau de voltage situé entre ces deux valeurs.

WO 02/073716 A2



*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

COMPOSITIONS CATHODIQUES ET LEURS UTILISATIONS,  
NOTAMMENT DANS LES GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 La présente invention concerne de nouvelles compositions cathodiques et leurs utilisations, notamment dans les générateurs électrochimiques. L'invention concerne aussi des cellules électrochimiques comportant au moins une électrode comprenant une composition selon l'invention.

TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- 10 On connaît (J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, volume 414, 15 novembre 2001, pages 359 – 367) les composés d'électrodes positives de structure spinelle ou lamellaire de formule générale  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-y}\text{A}_z\text{O}_{2-f}$  dans lesquels :

M = Co, Ni, Mn,

A = Mg, Zn, Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Zn, Ga,

- 15  $0 \leq x, y, a, f \leq 1$ .

Ces matériaux fonctionnent dans le domaine de potentiel 3,9 - 4,2 V vs Li :  $\text{Li}^+$  mais font d'une part appel à des éléments rares (Co), ou posent des problèmes de stabilité (Ni, Mn) qui limitent la durée de vie de batteries les utilisant. Un autre désavantage est la faible capacité massique de ces matériaux, comprise entre 90 et 130 mAh/g. Ces matériaux sont utilisés dans l'électronique, et la norme de potentiel de 4,1 - 4,2 V est requise dans la plupart des systèmes d'électronique portable.

- On connaît aussi par ailleurs (brevet U.S. 5 910 382) les composés  $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_{1-m}\text{Mn}_m\text{PO}_4$  ( $0 \leq z, m \leq 1$ ). Ces composés possèdent des propriétés rédox de type insertion-désinsertion du lithium. La capacité est essentiellement plus élevée de l'ordre de 170 mAh/g et la courbe de décharge/décharge est à potentiel constant 3,3 - 3,5 V et 4,2 - 4,4 V vs. Li :  $\text{Li}^+$  pour les couples liés au fer et au manganèse respectivement. De plus, ces matériaux sont non toxiques et formés à partir d'éléments abondants. Par ailleurs, le fonctionnement dans une plage de potentiel très étroite est un avantage en terme de simplification de l'électronique, d'autant plus que la résistance de ces matériaux à la surcharge et le sur-décharge est excellente. Cependant, ces matériaux possèdent une conductivité électronique trop

faible et nécessitent l'adjonction soit d'une fraction massique importante de carbone pour leur utilisation dans les générateurs primaires ou secondaires, soit d'un dépôt de matériau carboné extrêmement mince, réparti sur la surface des grains. Dans ce cas, la densité apparente, donc la connectivité des grains, doit être la plus élevée possible de manière à obtenir un bon échange électronique. Ceci se traduit par la nécessité de fractions volumiques importante de phosphate double dans le matériau composite servant de cathode.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition d'électrode positive contenant au moins un oxyde mixte de structure spinelle ou lamellaire de formule générale  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-y}\text{A}_a\text{O}_{2-f}$ , et au moins un phosphate mixte de formule générale  $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_n\text{Mn}_m\text{PO}_4$  et dans lesquelles :

$\text{M} = \text{Co, Ni, Mn,}$

$\text{A} = \text{Mg, Zn, Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Zn Ga,}$

$0 \leq x, y, a, f \leq 1,$

$0 \leq z, n, m \leq 1,$

et dont le fonctionnement se situe dans la plage de voltage  $4,3 \text{ V} \leftrightarrow 2,5 \text{ V}$  avec un plateau de voltage situé entre ces deux valeurs.

L'oxyde mixte est de préférence  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ou  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  pour lequel  $0,1 \leq y \leq 0,4$ , tandis que le phosphate mixte est de préférence  $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_n\text{Mn}_m\text{PO}_4$  pour lequel  $0 \leq y \leq 0,4$  et avec un des plateaux de voltage dans la zone  $3,3 \text{ V} \leftrightarrow 3,5 \text{ V}$ .

Selon une réalisation préférée la proportion de phosphate mixte par rapport à l'oxyde mixte est comprise entre 5 et 95% en poids, de préférence entre 20 et 80% en poids.

Selon une autre réalisation, le phosphate mixte peut être recouvert en surface d'un dépôt homogène conducteur à base de carbone ou d'une matière organique pyrolysée.

Selon une autre réalisation, le mélange cathodique actif peut être additionné d'un polymère servant de liant et éventuellement de conducteur électrolytique par addition d'un sel contenant au moins en partie des ions lithium, et éventuellement d'un liquide polaire.

5        Selon une autre réalisation, le mélange cathodique actif peut être additionné d'un conducteur électronique permettant les échanges entre le collecteur de courant et les grains de matériau d'électrode, notamment un noir de carbone, du graphite ou leur mélange.

10       L'invention concerne aussi une cellule électrochimique comprenant au moins une électrode renfermant au moins un matériau constitué d'une composition telle que définie ci-dessus.

Selon une réalisation de l'invention, cette cellule électrochimique comprend une électrode positive de composition telle que définie ci-dessus, et elle fonctionne comme batterie primaire ou secondaire, ou comme super-capacité.

15       Comme batterie primaire ou secondaire, selon une autre réalisation préférée, l'électrolyte est un polymère, solvantant ou non, éventuellement plastifié ou gélifié par un solvant polaire et contenant en solution un ou plusieurs sels métalliques, en particulier un sel de lithium. L'électrolyte peut aussi être un liquide polaire contenant en solution un ou plusieurs sels métalliques, notamment  
20       un sel de lithium, éventuellement immobilisé dans un séparateur microporeux, en particulier une polyoléfine, un polyester, des nanoparticules de silice, d'alumine ou d'aluminate de lithium  $\text{LiAlO}_2$  ou leur mélange sous forme de composite.

25       Le polymère contenant un sel et éventuellement un liquide polaire est de préférence formé à partir des unités oxyéthylène, oxypropylène, acrylonitrile, fluorure de vinylidène, des esters de l'acide acrylique ou méthacrylique, les esters de l'acide itaconique avec des groupements alkyles ou oxa-alkyles, en particuliers contenant les unités oxyéthylène.

30       Selon une autre réalisation de l'invention, le polymère contient notamment des poudres de nanoparticules telles que la silice, l'oxyde de titane, l'alumine,  $\text{LiAlO}_3$ .

Le liquide polaire est de préférence choisi parmi les carbonates cycliques ou linéaires, les esters carboxyliques, les alpha-oméga éthers des oligoéthylène glycols, la N-méthylpyrrolidone, la gamma-butyrolactone, les tétra-alkylsulfamides et leurs mélanges, une fraction des atomes d'hydrogène pouvant  
5 être substitués par des atomes de fluor.

Selon une autre réalisation, l'électrode négative de la batterie selon l'invention, peut contenir du lithium métallique ou un de ses alliages, en particulier avec l'aluminium, un composé d'insertion du lithium dans le carbone, en particulier le graphite ou les carbones pyrolitiques,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  ou  
10  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ou les solutions solides formées entre ces oxydes.

Selon une autre réalisation préférée, le collecteur de courant de l'électrode contenant le matériau d'électrode selon l'invention est en aluminium, éventuellement sous forme de métal déployé ou expansé.

Selon une autre réalisation, la puissance capable d'être délivrée par ces  
15 systèmes, est supérieure à celle obtenue avec les oxydes utilisés seuls dans le mélange cathodique, en particulier lorsque de très fortes puissances sont demandées.

#### DESCRIPTION BRÈVE DES DESSINS

Figure 1 représente des profils de charge et de décharge à différents  
20 régimes obtenus à température ambiante pour des batteries  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiFePO}_4$ .

Figure 2 représente des profils de charge et de décharge à différents régimes obtenus à température ambiante pour des batteries contenant un mélange composé à 72% de  $\text{LiCoO}_2$  et à 28% de  $\text{LiFePO}_4$ .

Figure 3 représente l'évolution de la capacité fournie en fonction de  
25 l'intensité du courant de charge et de décharge pour des batteries contenant  $\text{LiCoO}_2$  (entre 4,1 et 3 V) et  $\text{LiFePO}_4$  (entre 4,1 et 2,5 V) et contenant un mélange composé à 72% de  $\text{LiCoO}_2$  et à 28% de  $\text{LiFePO}_4$  (entre 4,1 et 2,5 V et entre 4,1 et 3 V).

Figure 4 représente les profils de charge et de décharge de batteries  
30 contenant  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  d'une part et un mélange de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$  d'autre part.

## MANIÈRE DE RÉALISER L'INVENTION

Dans la présente invention, il est montré, que les électrodes contenant un ou des mélanges des deux familles de matériaux d'électrodes précités, oxydes doubles ou phosphates doubles peuvent fonctionner avantageusement, que ce soit en termes de capacité et de puissance disponible. Ce comportement est inattendu en regard de la dilution et de la diminution des contacts entre grains de phosphate que ces mélanges impliquent. En effet, les grains de matériaux à base de phosphate sont très peu conducteurs et ne peuvent assurer un continuum de conductivité électronique élevée dans le mélange, condition nécessaire à une cinétique électrochimique rapide. Le revêtement conducteur déposé éventuellement à la surface des grains de phosphate objet du brevet américain 5 910 382 et qui améliore la conductivité de surface est extrêmement fin, et s'il contribue à établir un champ électrique homogène à la surface des particules de phosphate, il ne peut jouer un rôle de transfert et de drainage des courants générés par les grains d'oxyde du mélange.

Les avantages liés à l'utilisation de ces mélanges sont multiples :

- du fait de la présence d'un oxyde à haut voltage, les systèmes utilisant ces mélanges peuvent être directement substitués aux systèmes électroniques existants;
- la capacité est augmentée;
- le coût et la toxicité sont réduits, d'autant plus que la fraction volumique du matériau à haute capacité est plus élevée;
- l'addition d'un oxyde possédant des propriétés de semi-conduction facilite la collection du courant du deuxième composé moins conducteur, tel le phosphate de fer, et la mise en œuvre de l'électrode composite et sa performance électrochimique en nécessitant moins d'additif de conduction électronique;
- l'existence d'une large plage de fonctionnement où le voltage est indépendant de l'état de charge de la batterie est un avantage en terme d'efficacité énergétique;

- la stabilité thermique est augmentée du fait de la dilution de la phase réactive vis-à-vis de l'électrolyte, l'oxyde mixte, par un composé inerte par rapport à ce même électrolyte.

D'une manière tout aussi surprenante, il apparaît un effet synergique. Il est en effet observé que la puissance capable d'être délivrée par ces systèmes est supérieure à celle obtenue avec les oxydes seuls pris individuellement dans des conditions comparables, en particulier lorsque de très fortes puissances sont demandées aux générateurs/ supercapacités. Ce dernier phénomène est important dans la mesure où les principales applications visées pour les marchés de l'électronique nécessitent des puissances élevées à basse température, notamment pour les téléphones cellulaires.

#### EXEMPLES

Les caractéristiques de l'invention vont maintenant être illustrés par les exemples qui suivent donnés à titre d'illustration et sans caractère limitatif.

##### Exemple 1

Cathode composée d'un mélange de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiCoO}_2$

Les performances électrochimiques d'une batterie contenant un électrolyte liquide, une anode de lithium et dont la matière active de la cathode est constituée d'un mélange de 28% de  $\text{LiFePO}_4$  et 72% de  $\text{LiCoO}_2$  ont été étudiées à température ambiante. La capacité théorique d'un tel mélange est  $146 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Pour comparaison, des batteries similaires contenant  $\text{LiFePO}_4$ , d'une part et  $\text{LiCoO}_2$  d'autre part ont également été assemblées.

Les cathodes sont constituées d'un mélange de matière active, de noir de carbone, et d'un agent liant (PVDF en solution dans la N-méthyl pyrrolidone) dans les proportions 85 : 5 : 10. La composite est étendue sur un collecteur de courant en aluminium. Après séchage, des électrodes de  $1,3 \text{ cm}^2$  et d'une capacité d'environ 1,6 mAh sont découpées à l'emporte-pièce. Les batteries sont assemblées en boîte à gants, sous atmosphère inerte.

Les mesures ont été réalisées dans un électrolyte contenant  $\text{LiClO}_4$  1M dans un mélange EC : DMC 1 : 1. L'anode est constituée de lithium. Les tests sont réalisés à température ambiante.



Les batteries contenant  $\text{LiCoO}_2$  seul ainsi que le mélange ont été chargées en mode galvanostatique jusqu'à 4,1 V avec maintien du potentiel jusqu'à ce que le courant soit inférieur à 25 micro-ampères. La batterie contenant  $\text{LiFePO}_4$  a généralement été chargée jusqu'à 4,1 V sauf pour le régime 5C où le maintien en potentiel a été imposé.

Les profils de charge et de décharge à différents régimes sont présentés en figure 1 pour les composés séparés et en figure 2 pour le mélange. Les capacités spécifiques obtenues dans chacun des cas ont été reportées figure 3. Pour le mélange, les capacités ont été relevées pour deux limites de potentiel de décharge différentes : 3 V et 2,5 V.

Pour les régimes inférieurs à 3C, les profils obtenus pour le mélange suivent le comportement de chacun des constituants séparés et montre clairement l'activité électrochimique des deux matériaux. Les capacités du mélange, ainsi que leur évolution en fonction du courant imposé sont proches de celles de  $\text{LiCoO}_2$ . À partir de 3C, les capacités spécifiques obtenues pour le mélange sont supérieures à celle des constituants séparés. Pour 5C la courbe de décharge est totalement différente de celles de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiCoO}_2$ . La capacité fournie par ce mélange contenant 72 % d'oxyde de cobalt est deux fois plus importante que celle de  $\text{LiCoO}_2$  seul.

## Exemple 2

Un des matériaux de cathode des accumulateurs au lithium, les plus intéressants est la spinelle de manganèse  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Ce matériau est bon marché, abondant et non-toxique. Il présente théoriquement deux domaines de fonctionnement : un à 4 Volts et l'autre à 3 volts correspondant respectivement aux couples  $\text{Mn}_2\text{O}_4 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Malheureusement, une perte de la capacité reversible rapide est observée lorsque la batterie est cyclée sur les deux domaines. Ce phénomène encore mal compris est souvent expliqué par une perte de contact électrique entre les grains. Ce dernier serait dû à un changement de volume important associé à une distortion du cristal de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Pour cette raison, la spinelle de manganèse ne peut être cyclée que dans la région des 4 volts. Il apparaît en outre important de pouvoir protéger la batterie d'une sur-décharge en

évitant la réduction de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Cette protection peut être réalisée en ajoutant à la cathode un matériau d'insertion réversible dont l'activité se situe entre celle des deux couples de la spinelle de manganèse.

Cathodes composées d'un mélange de  $\text{LiFePO}_4$  et de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

5           Le comportement électrochimique d'une batterie contenant un électrolyte liquide, une anode de lithium et dont la matière active de la cathode est constituée d'un mélange de 23% de  $\text{LiFePO}_4$  et 77% de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ont été étudiées à température ambiante. Pour comparaison, une batterie similaires contenant  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a également été assemblée.

10           Les cathodes sont constituées d'un mélange de matière active, de noir de carbone, et d'un agent liant (PVDF en solution dans la N-méthyl pyrrolidone) dans les proportions 90 : 3 : 7. La composite est étendue sur un collecteur de courant en aluminium. Après séchage, des électrodes de  $1,3 \text{ cm}^2$  et d'environ 11 mg de matière active, sont découpées à l'emporte-pièce. Les batteries sont assemblées en  
15   boîte à gants, sous atmosphère inerte.

Les mesures ont été réalisées dans un électrolyte contenant  $\text{LiClO}_4$  1M dans un mélange EC : DMC 1 : 1. L'anode est constituée de lithium. Les tests sont réalisés à température ambiante.

20           Les batteries ont été chargées jusqu'à 4,2 V et déchargées jusqu'à 2,5 V à un courant de  $400 \mu\text{A}$ .

La figure 4 présente les profils de charge et de décharge de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  seul et du mélange  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   $\text{LiFePO}_4$ . L'activité de  $\text{LiFePO}_4$  se situe entre les deux couples de la spinelle de manganèse et se différencie clairement des deux plateaux de cette dernière.

25           En ajoutant une capacité réversible entre les deux plateaux de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  on limite les risque de surdécharge ce qui devrait augmenter la fiabilité de ces dispositifs.

Il est entendu que l'invention n'est pas restreinte aux réalisations préférées définies ci-dessus et qu'elle comprend aussi toutes modifications à la condition  
30   bien entendu que ces dernières soient couvertes par les revendications annexées.

## REVENDICATIONS

1. Composition d'électrode positive caractérisée en ce qu'elle contient au moins un oxyde mixte de structure spinelle ou lamellaire de formule générale  
5  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-y}\text{A}_a\text{O}_{2-f}\text{F}_f$ , et au moins un phosphate mixte de formule générale  $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_n\text{Mn}_m\text{PO}_4$  et dans lesquelles :  
 $\text{M} = \text{Co, Ni, Mn,}$   
 $\text{A} = \text{Mg, Zn, Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Zn Ga,}$   
 $0 \leq x, y, a, f \leq 1,$   
10  $0 \leq z, n, m \leq 1,$   
et dont le fonctionnement se situe dans la plage de voltage  $4,3 \text{ V} \leftrightarrow 2,5 \text{ V}$  avec un plateau de voltage situé entre ces deux valeurs.
2. Composition d'électrode positive selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'oxyde mixte est  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ou  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  pour lesquels  $0,1 \leq y \leq$   
15  $0,4.$
3. Composition d'électrode positive selon la revendication 1 caractérisée en ce que le phosphate mixte est  $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_n\text{Mn}_m\text{PO}_4$  pour lequel  $0 \leq y \leq 0,4$  et un des plateaux de voltage est dans la zone  $3,3 \text{ V} \leftrightarrow 3,5 \text{ V}.$
- 20 4. Composition d'électrode positive selon la revendication 1 caractérisée en ce que la proportion de phosphate mixte par rapport à l'oxyde mixte est comprise entre 5 et 95% en poids.
5. Composition d'électrode positive selon la revendication 4 caractérisée en ce que la proportion de phosphate mixte par rapport à l'oxyde mixte est comprise  
25 entre 20 et 80% en poids.
6. Composition d'électrode positive selon la revendication 1 caractérisée en ce que le phosphate mixte est recouvert en surface d'un dépôt homogène conducteur à base de carbone ou d'une matière organique pyrolysée.
7. Composition d'électrode positive selon la revendication 1 caractérisée en  
30 ce que le mélange cathodique actif est additionné d'un polymère servant de liant et

éventuellement de conducteur électrolytique par addition d'un sel contenant au moins en partie des ions lithium, et éventuellement d'un liquide polaire.

8. Composition d'électrode positive selon la revendication 1 caractérisée en ce que le mélange cathodique actif est additionné d'un conducteur électronique  
5 permettant les échanges entre le collecteur de courant et les grains de matériau d'électrode.

9. Composition d'électrode positive selon la revendication 8 caractérisée en ce que le conducteur électronique permettant les échanges entre le collecteur de courant et les grains de matériau d'électrode est un noir de carbone, du graphite ou  
10 leur mélange.

10. Cellule électrochimique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une électrode renfermant au moins un matériau selon la revendication 1.

11. Cellule électrochimique caractérisée en ce qu'elle comprend une électrode positive de composition telle que définie dans la revendication 1, et en ce qu'elle  
15 fonctionne comme batterie primaire ou secondaire, ou comme super-capacité.

12. Batterie primaire ou secondaire selon la revendication 11 caractérisée en ce que l'électrolyte est un polymère, solvant ou non, éventuellement plastifié ou gélifié par un solvant polaire et contenant en solution un ou plusieurs sels  
métalliques, en particulier un sel de lithium.

20 13. Batterie primaire ou secondaire selon la revendication 11 caractérisée en ce que l'électrolyte est un liquide polaire et contenant en solution un ou plusieurs sels métalliques, éventuellement immobilisé dans un séparateur microporeux, en particulier une polyoléfine, un polyester, des nanoparticules de silice, d'alumine ou d'aluminate de lithium  $\text{LiAlO}_2$  ou leur mélange sous forme de composite.

25 14. Batterie primaire ou secondaire selon les revendications 12 et 13 caractérisée en ce que un des sels métalliques est un sel de lithium.

15. Batterie selon la revendication 12 caractérisée en ce que le polymère contenant un sel et éventuellement un liquide polaire est formé à partir des unités oxyéthylène, oxypropylène, acrylonitrile, fluorure de vinylidène, des esters de

l'acide acrylique ou méthacrylique, les esters de l'acide itaconique avec des groupements alkyles ou oxa-alkyles, en particuliers contenant les unités oxyéthylène.

16. Batterie selon la revendication 15 caractérisée en ce que le polymère  
5 contient des poudres de nanoparticules telles que la silice, l'oxyde de titane, l'alumine,  $\text{LiAlO}_3$ .

17. Batterie selon les revendications 12 à 16 caractérisée en ce que le liquide  
polaire est choisi parmi les carbonates cycliques ou linéaires, les esters  
carboxyliques, les alpha-oméga éthers des oligoéthylène glycols, la N-  
10 méthylpyrrolidone, la gamma-butyrolactone, les tétra-alkylsulfamides, et leurs  
mélanges une fraction des atomes d'hydrogène pouvant être substitués par des  
atomes de fluor.

18. Batterie selon les revendications 11 à 17 caractérisée en ce que l'électrode  
négative contient du lithium métallique ou un de ses alliages, en particulier avec  
15 l'aluminium, un composé d'insertion du lithium dans le carbone, en particulier le  
graphite ou les carbones pyrolytiques,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ou les  
solutions solides formées entre ces deux oxydes.

19. Batterie selon les revendications 11 à 16 caractérisée en ce que le  
collecteur de courant de l'électrode contenant le matériau d'électrode selon la  
20 revendication 1 est en aluminium, éventuellement sous forme de métal déployé ou  
expansé.

20. Batterie selon les revendications 11 à 15 caractérisée en ce que la  
puissance capable d'être délivrée par ces systèmes, est supérieure à celle  
obtenue avec les oxydes utilisés seuls dans le mélange cathodique, en  
25 particulier lorsque de très fortes puissances sont demandées.

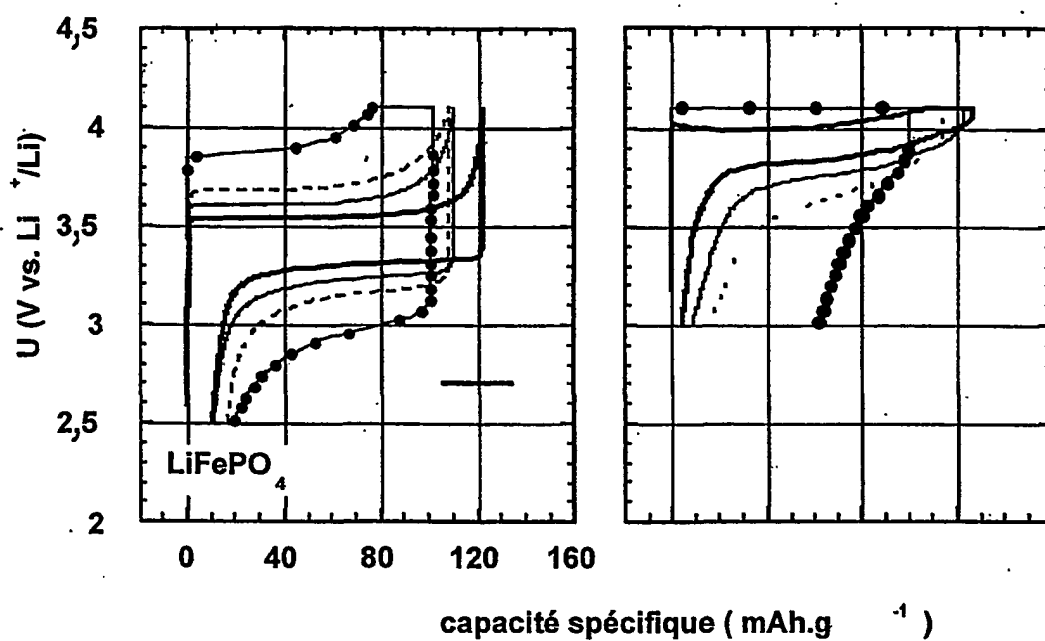


Figure 1

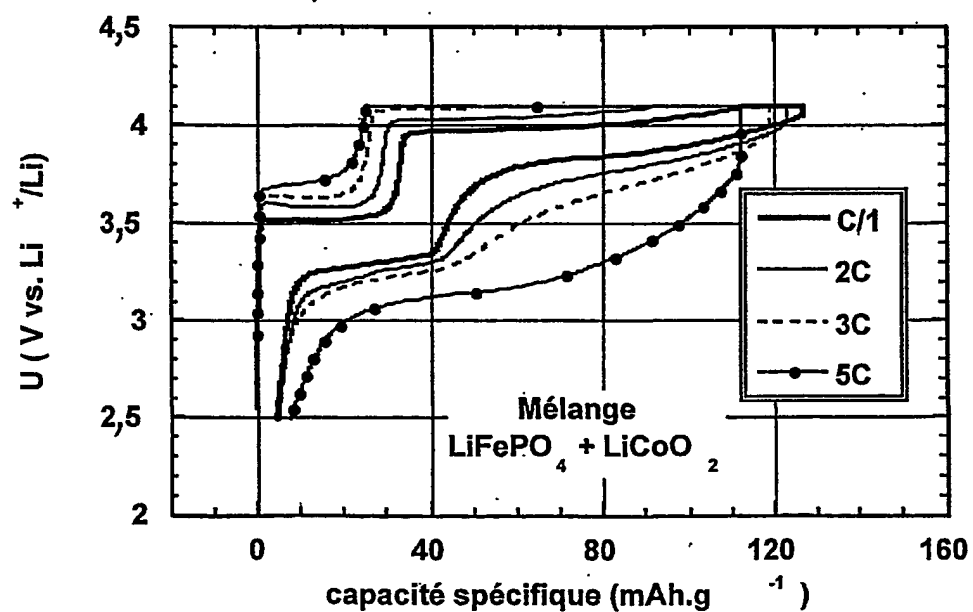


Figure 2

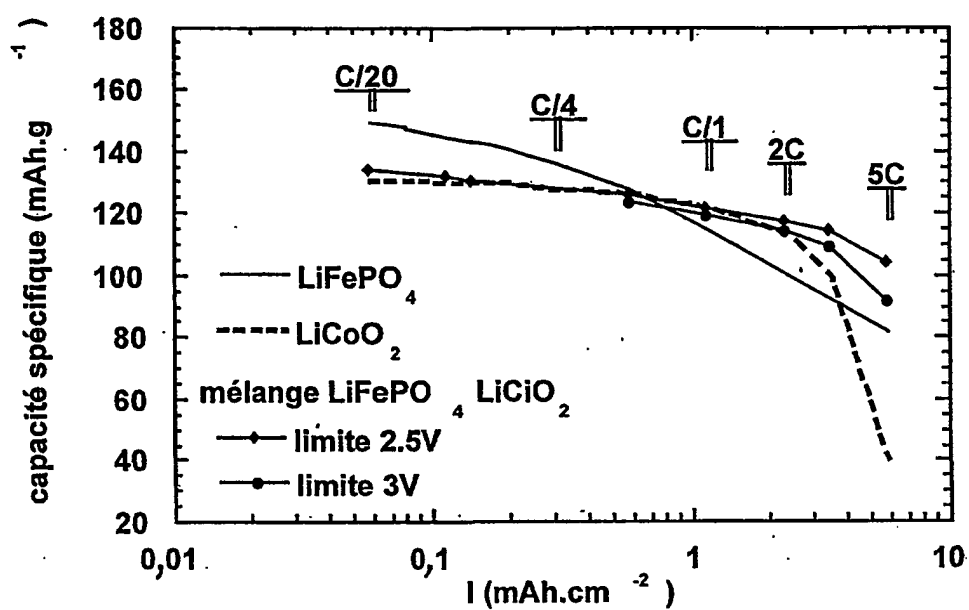


Figure 3

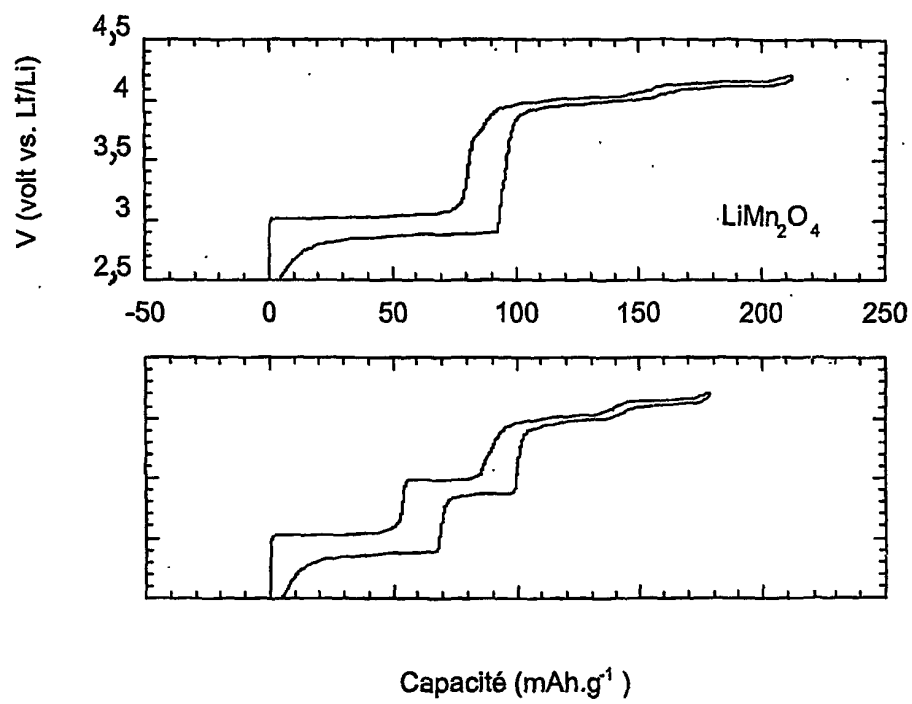


Figure 4